

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-273888

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/795				
C 0 8 J 7/00	3 0 1	7310-4F		
G 0 3 C 1/81				
// C 0 8 G 63/189	NME	7107-4 J		
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 43 頁)

(21)出願番号 特願平5-60508

(22)出願日 平成5年(1993)3月19日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 生原 功

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、巻ぐせが付きにくく、かつ強い力学物性を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】ガラス転移温度(以下T_gと記す)が90℃以上200℃以下のポリエステルフィルム支持体上に少なくとも1層の感光性層を有してなる写真感光材料において、該ポリエステルフィルムを、その製膜後から感光層塗設までの間に、高湿度下においてT_g-40℃以上T_g以下の一定温度に該フィルムを約0.1~1000時間保持することにより熱処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス転移温度（以下T_gと記す）が90℃以上200℃以下のポリエステルフィルム支持体上に少なくとも1層の感光性層を有してなる写真感光材料において、該ポリエステルフィルムを、その製膜後から感光層塗設までの間に、高湿度下においてT_g - 40℃以上T_g以下の一定温度に該フィルムを約0.1~100時間保持することにより熱処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】該熱処理において100℃を越える温度においては過熱水蒸気を該フィルムに吹き付け、また100℃以下の温度においては該フィルム周囲の雰囲気の相対湿度を20%以上に保ち熱処理を行うことを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】該ポリエステルフィルムがナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを主成分とするポリエステルからなることを特徴とする請求項1、2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス転移温度が90℃以上200℃以下のポリエステルを支持体とした、巻癖のつきにくい写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】写真用感光材料は一般に、プラスチックフィルム支持体上に少なくとも1層の写真感光性層を塗布することによって製造される。このプラスチックフィルムとしては一般的にトリアセチルセルロース（以下TACと記す）に代表される繊維系のポリマーとポリエチレンテレフタレート（以下（PET）と記す）に代表されるポリエステル系のポリマーが使用されている。

【0003】一般に写真用感光材料としては、Xレイ用フィルム、製版用フィルム及びカットフィルムのごとくシート状の形態のものと、35m/m巾又はそれ以下の巾でパトローネ内に納められ一般のカメラに装填して撮影に用いられる、カラー又は白黒ネガフィルムに代表されるロール状の形態のものとがある。

【0004】ロールフィルム用支持体としては主にTACが用いられているが、この最大の特徴は、光学的異方性がなく透明度が高いことである。さらにもう一点優れた特徴があり、それは現像処理後のカール解消性についても優れた性質を有している点である。即ち、TACフィルムはその分子構造からくる特徴として比較的プラスチックフィルムとしては吸水性が高いため、ロールフィルムとしてまかれた状況で経時されることによって生じる巻きぐせカールが現像処理における吸水で分子鎖が運動し、巻き経時で固定化された分子鎖が再配列を起こす。

【0005】その結果一旦形成された巻き癖カールが解

消するという優れた性質を有している。この様なTACの如き巻きぐせカール回復性を有さないフィルムを用いた写真感光材料では、ロール状態で用いられた際に、例えば現像後写真印画紙に画像を形成させる焼き付け工程等で、擦り傷の発生、焦点ボケ、搬送時のジャミング等の問題が生じてしまう。

【0006】一方、PETフィルムは優れた生産性、機械的強度、並びに寸法安定性を有するためTACに代替するものと考えられてきたが、写真感光材料として広範囲に用いられているロール形態では巻き癖カールが強く残留するため現像処理後の取扱い性が悪く、上記の優れた性質がありながらその使用範囲が限定されてきた。PETに代表されるポリエステル系ポリマーについては、T_g以下の温度で熱処理する事（以下below T_g annealing、略してBTAと記す）により巻き癖カールをつきにくくする手法が知られている（例えば米国特許4141735号）。これは、フィルムをロールに巻いたときに容易に運動を起こし巻き癖カールのもととなっているポリマーの分子鎖を、熱エネルギーにより安定な配置を取らせた状態で固定し、熱処理温度より低い温度条件下では巻き癖カールをつきにくくする方法である。ところがPETの場合、T_gが70℃程度と低いため、フィルム使用時にこれ以上の熱履歴を受け（例えば炎天下の車中）、ロール状にまかれた状態で分子鎖が容易に運動を起こし、固定され、強い巻き癖カールを示すことがあり、BTA処理による巻き癖防止効果は小さい。

【0007】ところが、80℃を超えるT_gを有するポリマー、例えばPETに類似のポリエステル系ポリマーであるポリエチレンナフタレート（以下（PEN）と記す、T_g約120℃）、あるいは非晶性ポリマーであるポリアリレート（以下（PA）と記す、T_g約190℃）やポリカーボネート（以下（PC）と記す、T_g約150℃）等ではBTA処理による巻き癖防止効果は大きい。

【0008】ところで、近年写真感光材料の、用途は多様化しており撮影時のフィルム搬送の高速化、撮影倍率の高倍率化、ならびに撮影装置の小型化が著しく進んでいる。その際には、写真感光材料の支持体としては、強度、寸法安定性、薄膜化等の性質が要求される。

【0009】さらに、撮影装置の小型化にともない、パトローネの小型化の要求が強くなっている。従来、135システムでは、直径25mmのパトローネが用いられてきたが、このスプール（巻き芯）を10mm以下にし、同時に現行135システムで用いているTAC支持体厚みの122μmから90μmに薄手化すれば、パトローネを直径20mm以下に小型化することが出来る。

【0010】この様なパトローネの小型化を行うためには2つの課題が存在する。第1の課題は、フィルムの薄手化にともなう力学強度の低下である。特に、スティフネスは厚みの3乗に比例して小さくなる。ハロゲン化銀

(3)

3

写真感光材料は、一般にゼラチンに分散した感光層を塗設しており、この層が低湿化で収縮を引き起こしトイ状カールを発生する。この収縮力に抗するだけのスティフネスが支持体に必要となる。

【0011】第2の課題は、スプールの小型化にともなう経時保存中に発生する強い巻き癖である。従来の135システムでは、パトローネ内部で最も巻き径の小さくなる35枚取りフィルムでも、巻き径は14mmである。これを10mm以下に小型化しようとすると著しい巻き癖がつき、これにより種々のトラブルが発生する。例えば、ミニラボ自動現像機で現像処理を行うと、一端がリーダーに固定されているだけで、もう一端は固定されないため、フィルムが巻き上がり、ここに処理液の供給が遅れ“処理ムラ”の発生原因となる。またこのフィルムの巻き上がりはミニラボ中のローラーで押しつぶされ、“折れ”が発生する。

【0012】しかし、上記TACでは剛直な分子構造からくる性質のため、製膜したフィルムの膜質が脆弱でこれらの用途には使用できないのが現状であり、PETフィルムはその優れた機械的性質を有するものの巻き癖カールが強いため使用できないという問題がある。また、80°C以上のTgを有するポリマー、中でもPENにおいては、PET以上の優れた機械的、熱的性質等を有しBTA処理を施した上で小型写真フィルムの用途に供し得ることが期待されている。ところが、特開昭51-16358号に記載されているように、PETに代表される熱可塑性重合体フィルムをそのTg範囲の中点値あるいは、Tgを30°Cないし5°C下回る温度範囲で0.1~1500時間にわたって加熱処理する方法が提案されているが、十分に巻くことを付けにくくするためには、1~7日の長時間を要していた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、優れた機械的性質を有する支持体からなり、かつ巻き癖カールの少ない写真感光材料を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの目的は、ガラス転移温度が90°C以上200°C以下のポリエスチルフィルム支持体上に少なくとも1層の感光性層を有してなる写真感光材料において、該ポリエスチルフィルムを、その製膜後から感光層塗設までの間に、高湿度下においてTg-40°C以上Tg以下の一定温度に該フィルムを約0.1~1000時間保持することにより熱処理することを特徴とするハロゲン化銀感光材料によって達成された。

【0015】まず最初に以降に用いる巻き癖測定法およびそれに関する用語等について説明する。

(1) コアセット

フィルムをスプールに巻き付けて巻くことを。

(3)

4

(2) コアセットカール

コアセットにより付けた長さ方向の巻く。巻くの程度は、ANSI/ASC pH1.29-1985のTest Method Aに従って測定し、1/R [m] (Rはカールの半径)で表示した。

(3) 絶対コアセットカール

巻く改良を行う前の写真フィルムのコアセットカール。

(4) コントロールドコアセットカール

巻く改良を行った後の写真フィルムのコアセットカール。

(5) 真のコアセットカール

コアセット処理を行なう前後における写真フィルムのカールの差。

(6) カール低減率

[(絶対コアセットカール-コントロールドコアセットカール)/絶対コアセットカール] × 100

(7) ガラス転移温度 (Tg)

示差走査熱分析計 (DSC) を用い、サンプルフィルム 20 10mgをチッソ気流中、20°C/分で昇温していく時、ベースラインから偏移はじめる温度と新たなるベースラインに戻る温度の算術平均温度もしくはTgに吸熱ピークが現われた時はこの吸熱ピークの最大値に示す温度をTgとして定義する。

【0016】上述の2つの課題、すなわち強い力学強度と少ない巻き癖を達成するためには、2つの方法が存在する。第1の方法は、巻き癖回復性を有するTACを変性し、力学強度の向上をねらう方法である。第2の方法は、力学強度に優れる、PETに代表されるポリエスチル支持体を巻き癖がつきにくい様に改良する方法である。前者の方法でこの課題を達成することは、非常に困難であると予想される。即ち、現行カラーネガ写真材料で用いているTAC支持体の厚みは122μmあり、これを90μmにまで低下させると、スティフネスは、厚みの3乗に比例するため、122μm支持体の40%にまで低下する。即ち2.5倍大きい弾性率を持つ支持体を達成する必要がある。また、スプール径を10mm以下にまで低下させると、巻き癖回復性を有するTACですら、現像処理中に充分に回復しきれず、前述の「処理ムラ」や「折れ」が発生する。この様に、「弾性率の2.5倍向上」と「巻き癖回復性の向上」という2つの課題を同時に解決することはかなり困難であると考えられる。

【0017】一方後者の方法で達成しようとする場合、例えば、PETを用いた場合本来有する大きい弾性率のため、TAC 122μm相当のスティフネスを90μmで達成できる。さらに、PENを用いると、PETよりもさらに弾性率が高く、80μmまで薄くできる。したがって、後者の場合、これらの支持体の巻き癖改良のみを行えば良いわけであり、検討の結果本発明にいたった。

50 本発明によれば、高湿度下において熱処理を行うことに

(4)

5

より極めて迅速に巻癖が改良されることを発見した。以下本発明をさらに詳細に説明する。本発明における熱処理方法は、高湿度下において $T_g - 40$ 以上 T_g 以下の一定温度に該ポリエステルフィルムを約 $0.1 \sim 100$ 0時間保持する方法である。保持温度としては $T_g - 40^{\circ}\text{C}$ 以上 T_g 以下で効果が認められるが、好ましく $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ 以下である。また、保持時間は 0.1 時間より効果が認められるが 1000 時間を超えると効果は飽和する。本発明における熱処理方法に従い、該ポリエステルフィルムに熱処理を施す場合、雰囲気の相対湿度は 20% 以上、好ましくは 30% 以上である。相対湿度が 20% 未満では熱処理時間の短縮効果はほとんど認められない。

【0018】具体的な実施態様の例としては、 100°C を越える温度においては過熱水蒸気を該ポリエステルフィルムに吹き付け、また 100°C 以下の温度においては該ポリエステルフィルム周囲の雰囲気の相対湿度を 20% 以上に保ち熱処理を行う方法、あるいは温度制御された液体浴中、例えばエチレングリコール、グリセリン等水と任意の割合で混合し得る多価アルコール水溶液あるいはその単体が満たされた液浴中にて該ポリエステルフィルムの熱処理を行う方法等がある。これらの熱処理は生産性、コストの観点から、ポリエステルフィルム製膜後フィルムを冷却することなく引き続いて行われることが望ましい。具体的な実施態様のもう1つの例は、重クロム酸/濃硫酸混液、塩素酸塩/硫酸混液、次亜塩素酸塩/塩酸水溶液等該ポリエステルフィルム表面に極性基を導入し得る温度制御された水溶液中にて該ポリエステルフィルムの熱処理を行う方法である。この方法によればさらに表面処理を行うことなく写真層およびバック層を密着させることができ、巻癖改良と表面処理を同時に得る。本発明で言うところの巻癖カール低減化の効果は、 T_g が 90°C 以上 200°C 以下のポリエステルに於て有効だった。これは、この熱処理の効果が、 T_g を

(4)

6

越える温度にさらされると消失するため、なるべく T_g が高いポリエステルが望ましく、一般ユーザーに使われた際に最も高温にさらされる温度、即ち夏季の車中の温度 80°C を越えると温度として 90°C 以上の T_g を有することが必要となるものである。

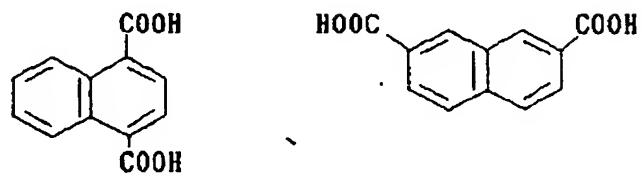
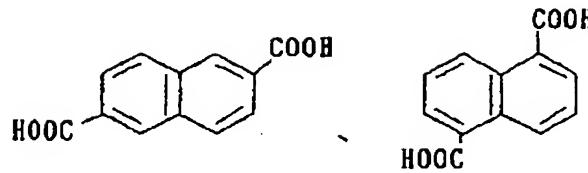
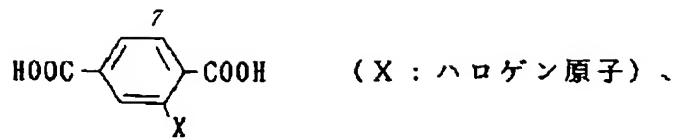
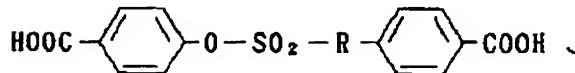
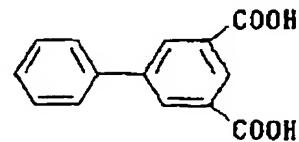
【0019】一方、透明性を有し、 T_g が 200°C を越える汎用ポリエステルフィルムは現在まで存在しない。従って本発明に用いられるポリエステルの T_g は、 90°C 以上 200°C 以下であることが必要である。このよう 10 なポリエステルとして種々のものが存在するが、巻きぐせの付きにくさと力学強度の両方をバランスして高い性能を持つのがナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを主原料とするポリエステル、中でも特に、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート (PEN) であった。これらの支持体は、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の厚みであることが必要である。 $50 \mu\text{m}$ 以下では乾燥時に発生する感光層の収縮応力に耐えることができず、一方 $300 \mu\text{m}$ 以上ではコンパクト化のために厚みをうすくしようとする目的と矛盾する。以下にさらに詳細に本発明について説明を加える。しかし本発明はこれらによって制限されるものではない。まず、本発明で用いる T_g が 90°C 以上 200°C 以下のポリエステルについて述べる。本発明のガラス転移温度が 90°C 以上のポリエステルはジオールとジカルボン酸から形成されるが、使用可能な二塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水コハク酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ジフェニレン p, p' -ジカルボン酸、テトラクロロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、

【0020】

【化1】

(5)

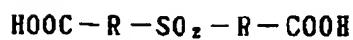
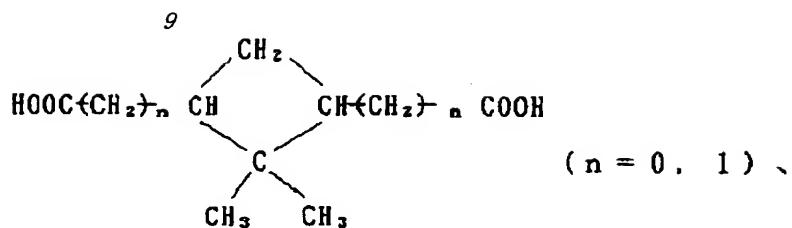
8

(R : C₁ ~ C₅ のアルキレン)(R : C₁ ~ C₅ のアルキレン)

【0021】

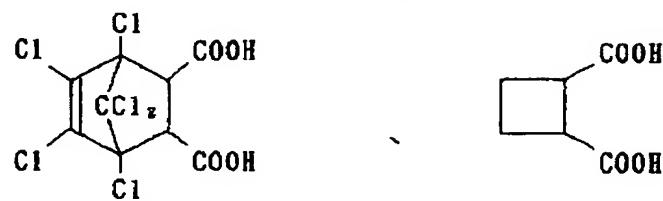
【化2】

(6)



(R : $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ のアルキレン)

10



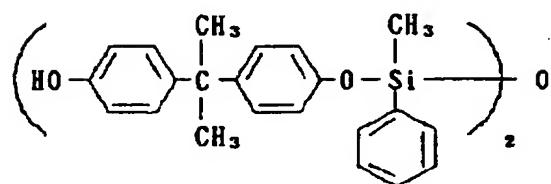
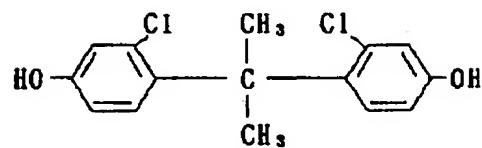
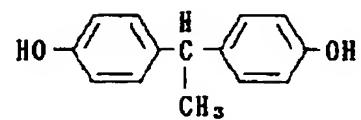
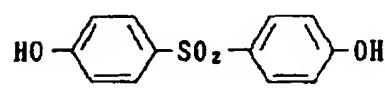
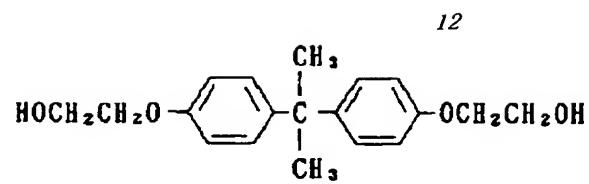
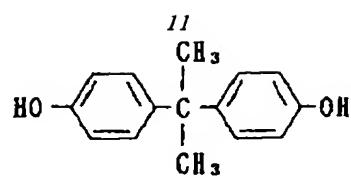
【0022】等を挙げることができる。使用可能なジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、

1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1, 4-ベンゼンジメタノール、

【0023】

【化3】

(7)



【0024】

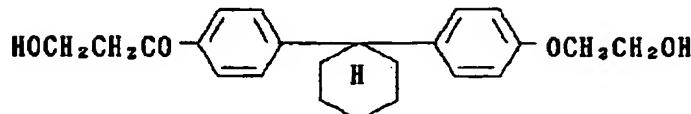
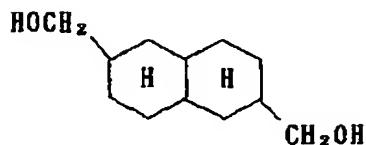
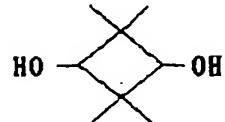
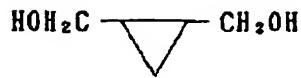
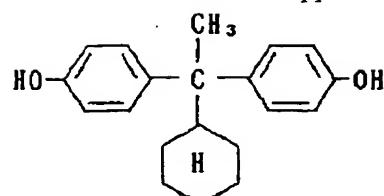
【化4】

(8)

13



14

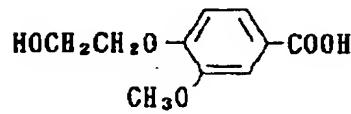
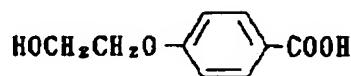
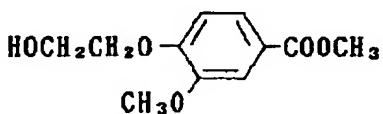
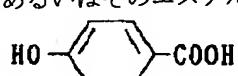


【0025】等を挙げることができる。また、必要に応じて、単官能または、3以上の中官能の水酸基含有化合物あるいは、酸含有化合物が共重合されても構わない。また、本発明のポリエステルには、分子内に水酸基とカルボキシル基（あるいはそのエステル）を同時に有*

*する化合物が共重合されても構わない。このような化合物の例としては、以下が挙げられる。

【0026】

【化5】



【0027】これらのジオール、ジカルボン酸から成るポリエステルの中で、さらに好ましいものとしては、ポリエチレン、2, 6-ジナフタレート (PEN)、ポリアクリレート (PAR)、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート (PCT) 等のホモポリマー、および、ジカルボン酸として2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA)、テレフタル酸 (TPA)、イソフタル酸 (IPA)、オルトフタル酸 (OPA)、シクロヘキサンジカルボン酸 (CHDC)、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー

ボン酸 (PPDC)、ジオールとして、エチレングリコール (EG)、シクロヘキサンジメタノール (CHDM)、ネオペンチルグリコール (NPG)、ビスフェノールA (BPA)、ビフェノール (BP) また、ヒドロキシカルボン酸としてパラヒドロキシ安息香酸 (PHBA)、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 (HNCA) を共重合させたものが挙げられる。これらの中でさらに好ましいものとして、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー

(9)

15

(ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸の混合モル比は0.3:0.7~1.0:0の間が好ましく、0.5:0.5~0.8:0.2が更に好ましい。)、テレフタル酸とエチレングリコール、ビスフェノールAのコポリマー(エチレングリコールとビスフェノールAの混合モル比は0.6:0.4~0.1:0の間が好ましく、更には0.5:0.5~0.0.9が好ましい。)、イソフタル酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー(イソフタル酸；パラフェニレンジカルボン酸のモル比はテレフタル酸を1とした時それぞれ0.1~1.0.0.0.1~2.0.0.更に好ましくは、それぞれ0.2~5.0.0.2~1.0.0が好ましい)、ナフタレンジカルボン酸、ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのコポリマー(ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのモル比は1:0~0.7:0.3が好ましく、より好ましくは0.9:0.1~0.6:0.4)テレフタル酸、エチレングリコールとビフェノールのコポリマー(エチレングリコールとビフェノールのモル比は、0:1.0~0.8:0.2が好ましく、さらに好ましくは0.1:0.9~0.7:0.3である。)、パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールとテレフタル酸のコポリマー(パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールのモル比は1:0~0.1:0.9が好ましく、さらに好ましくは0.9:0.1~0.2:0.8)等の共重合体およびPENとPET(組成比0.3:0.7~1.0:0が好ましく、0.5:0.5~0.8:0.2が更に好ましい)、PETとPAr(組成比0.9:0.1~0.1:0が好ましく、0.7:0.3~0.1:0.9が更に好ましい)等のポリマーブレンドでも良い。

【0028】PENは、これらのポリエステルの中で最もバランスが取れており、優れた力学強度、特に高い弾性率を有し、かつガラス転移温度も120°C付近と充分*

本発明のポリエステル化合物例

・ホモポリマー

PEN: [2,6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA) /エチレングリコール (EG) (100/100)] $T_g = 119^{\circ}\text{C}$

PCT: [テレフタル酸 (TPA) /シクロヘキサンジメタノール (CHDM) (100/100)] $T_g = 93^{\circ}\text{C}$

PAr: [TPA/ビスフェノールA (BPA) (100/100)] $T_g = 192^{\circ}\text{C}$

・共重合体 (() 内はモル比を表わす。)

PBC-1 2,6-NDCA/TPA/EG (50/50/100) $T_g = 92^{\circ}\text{C}$

PBC-2 2,6-NDCA/TPA/EG (75/25/100) $T_g = 102^{\circ}\text{C}$

PBC-3 2,6-NDCA/TPA/EG/BPA (50/50/75/25) $T_g = 112^{\circ}\text{C}$

PBC-4 TPA/EG/BPA (100/50/50) $T_g = 105^{\circ}\text{C}$

16

*高い。しかし蛍光を発するという欠点を有している。一方、PCTは力学強度も高く、ガラス転移温度も110°C付近と高いが結晶化速度が極めて高く、透明なフィルムを得にくい欠点を有している。PArはこれらのポリマーの中で、最も高いガラス転移温度(190°C)を有するが、力学強度がPETに比べて弱い欠点を有する。従って、これらの欠点を補うためこれらのポリマーをブレンドもしくはこれらを形成するモノマーを共重合したものを用いることができる。これらのホモポリマーおよびコポリマーは、従来公知のポリエステルの製造方法に従って合成できる。例えば酸成分をグリコール成分と直接エステル化反応するか、または酸成分としてジアルキルエステルを用いる場合は、まず、グリコール成分とエステル交換反応をし、これを減圧下で加熱して余剰のグリコール成分を除去することにより、合成することができる。あるいは、酸成分を酸ハライドとしておき、グリコールと反応させてもよい。この際、必要に応じて、エステル交換反応触媒あるいは重合反応触媒を用いたり、熱安定化剤を添加してもよい。これらのポリエステル合成法については、例えば、高分子実験学第5巻「重縮合と重付加」(共立出版、1980年)第103頁～第136頁、「合成高分子V」(朝倉書店、1971年)第187頁～第286頁の記載を参考に行うことができる。これらのポリエステルの好ましい平均分子量の範囲は約10,000ないし500,000である。

【0029】また、このようにして得られたポリマーのポリマーブレンドは、特開昭49-5482、同64-4325、特開平3-192718、リサーチ・ディスクロージャー283,739-41、同284,779-82、同294,807-14に記載した方法に従って、容易に形成することができる。

【0030】次に本発明に用いるポリエステルの好ましい具体的化合物例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

(10)

17	18
PBC-5 TPA/EG/BPA (100/25/75)	$T_g = 135^\circ\text{C}$
PBC-6 TPA/EG/CHDM/BPA (100/25/25/50)	$T_g = 115^\circ\text{C}$
PBC-7 IPA/PPDC/TPA/EG (20/50/30/100)	$T_g = 95^\circ\text{C}$
PBC-8 NDCA/NPG/EG (100/70/30)	$T_g = 105^\circ\text{C}$
PBC-9 TPA/EG/BP (100/20/80)	$T_g = 115^\circ\text{C}$
PBC-10 PHBA/EG/TPA (200/100/100)	$T_g = 125^\circ\text{C}$

・ポリマーブレンド (() 内は重量比を表わす。)

PBB-1 PEN/PET (60/40)	$T_g = 95^\circ\text{C}$
PBB-2 PEN/PET (80/20)	$T_g = 104^\circ\text{C}$
PBB-3 PAR/PEN (50/50)	$T_g = 142^\circ\text{C}$
PBB-4 PAR/PCT (50/50)	$T_g = 118^\circ\text{C}$
PBB-5 PAR/PET (60/40)	$T_g = 101^\circ\text{C}$
PBB-6 PEN/PET/PAR (50/25/25)	$T_g = 108^\circ\text{C}$

以上のようなポリエステルは全てTACよりも強い曲げ弾性率を有し、当初の目的であるフィルムの薄手化を実現可能である。しかし、これらの中で最も強い曲げ弾性を有していたのがPENであり、これを用いるとTACで $122\mu\text{m}$ 必要だった膜厚を $8.0\mu\text{m}$ にまで薄くすることが可能である。

【0031】また、これらのポリマーフィルム中に蛍光防止および経時安定性付与の目的で紫外線吸収剤を、練り込んでも良い。紫外線吸収剤としては、可視領域に吸収を持たないものが望ましく、かつその添加量はポリマーフィルムの重量に対して通常0.5重量%ないし2.0重量%、好ましくは1重量%ないし10重量%程度である。0.5重量%未満では紫外線劣化を抑える効果が期待できない。紫外線吸収剤としては2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'ージヒドロキシ-4,4'ージメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2(2'ーヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'ーヒドロキシ-3',5'ージ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'ーヒドロキシ-3'ージ-*t*-ブチル-5'ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0032】また、ポリエステルフィルムを写真感光材料用支持体として使用する際に問題となる性質の一つに支持体が高屈折率であるために発生するふちかぶりの問題があげられる。ポリエステル特に芳香族系ポリエステルの屈折率は、1.6~1.7と高いのに対し、この上に塗設する感光層の主成分であるゼラチンの屈折率は

1.50~1.55とこの値より小さい。従って、光がフィルムエッジから入射した時、ベースと乳剤層の界面で反射しやすい。従って、ポリエステル系のフィルムはいわゆるライトバイピング現象(ふちかぶり)を起こす。この様なライトバイピング現象を回避する方法としてはフィルムに不活性無機粒子等を含有させる方法ならびに染料を添加する方法等が知られている。本発明において好ましいライトバイピング防止方法はフィルムヘイズを著しく増加させない染料添加による方法である。フィルム染色に使用する染料については特に限定を加えるものでは無いが色調は感光材料の一般的な性質上グレー染色が好ましく、また染料はポリエステルフィルムの製膜温度域での耐熱性に優れ、かつポリエステルとの相溶性に優れたものが好ましい。染料としては、上記観点から三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料を混合することにより目的を達成することが可能である。染色濃度に関しては、マクベス社製の色濃度計にて可視光域での色濃度を測定し少なくとも0.01以上であることが必要である。更に好ましくは0.03以上である。

【0033】本発明によるポリエステルフィルムは、用途に応じて易滑性を付与することも可能であり、易滑性付与手段としては特に限定を加えるところでは無いが、不活性無機化合物の練り込み、あるいは界面活性剤の塗布等が一般的の手法として用いられる。かかる不活性無機粒子としては SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、タルク、カオリソ等が例示される。また、上記のポリエステル合成反応系に不活性な粒子を添加する外部粒子系による易滑性付与以外にポリエステルの重合反応時に添加する触媒等を析出させる内部粒子系による易滑性付与方法も採用可能である。これら易滑性付与手段には特に限定を加えるものでは無いが、写真感光材料用支持体としては透明性が重要な要件となるため、上記易滑

(11)

19

性付与方法手段では外部粒子系としてはポリエステルフィルムと比較的近い屈折率をもつ SiO_2 、あるいは析出する粒子径を比較的小さくすることが可能な内部粒子系を選択することが望ましい。更には、練り込みによる易滑性付与を行う場合、よりフィルムの透明性を得るために機能付与した層を積層する方法も好ましい。この手段としては具体的には複数の押し出し機ならびにフィードブロック、あるいはマルチマニフォールドダイによる共押し出し法が例示される。

【0034】これらのポリマーフィルムを支持体に使用する場合、これらポリマーフィルムがいずれも疎水性の表面を有するため、支持体上にゼラチンを主とした保護コロイドからなる写真層（例えば感光性ハログン化銀乳剤層、中間層、フィルター層等）、あるいは弱い疎水性を有するバック層などを強固に接着させる事は非常に困難である。この様な難点を克服するために試みられた従来技術としては、(1) 薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をしたのち、直接写真乳剤を塗布して接着力を得る方法と、(2) 一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法との二法がある。（例えば米国特許第2,698,241号、同2,764,520号、同2,864,755号、同3,462,335号、同3,475,193号、同3,143,421号、同3,501,301号、同3,460,944号、同3,674,531号、英國特許第788,365号、同804,005号、同891,469号、特公昭48-43122号、同51-46号等）。

【0035】これらの表面処理は、いずれも、本来は疎水性であった支持体表面に多少共、極性基を作らせる事、表面の架橋密度を増加させることなどによるものと思われ、その結果として下塗液中に含有される成分の極性基との親和力が増加すること、ないし接着表面の堅牢度が増加すること等が考えられる。又、下塗層の構成としても種々の工夫が行なわれており、第1層として支持体によく接着する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として写真層とよく接着する親水性の樹脂層（以下、下塗第2層と略す）を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する単層法とがある。

【0036】(1) の表面処理のうち、コロナ放電処理は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいずれの方法、例えば特公昭48-5043号、同47-51905号、特開昭47-28067号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131576号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は 50Hz～5000kHz、好ましくは 5kHz

20

～数 100kHz が適當である。放電周波数が小さすぎる、と、安定な放電が得られずかつ被処理物にピンホールが生じ、好ましくない。又周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置の価格が大となり、好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常のポリエステル、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムの濡れ性改良の為には、0.01KV·A·分/m²～5KV·A·分/m²、好ましくは 0.01KV·A·分/m²～1KV·A·分/m²、が適當である。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 0.5～2.5mm、好ましくは 1.0～2.0mm が適當である。

【0037】多くの場合、もっとも効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいずれの方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、英國特許997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。グロー放電処理条件は、一般に圧力は 0.005～20 Torr、好ましくは 0.02～2 Torr が適當である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大電流が流れ、スパークがおこりやすく、危険もあるし、被処理物を破壊する恐れもある。放電は、真空タンク中で 1 対以上の空間を置いて配置された金属板あるいは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値をとり得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、500～5000V の間で安定な定常グロー放電が起る。接着性を向上せしめるのに特に好適な電圧範囲は、2000～4000V である。

【0038】又、放電周波数として、従来技術に見られるように、直流から数 1000MHz、好ましくは 50Hz～20MHz が適當である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから 0.01KV·A·分/m²～5KV·A·分/m²、好ましくは 0.15KV·A·分/m²～1KV·A·分/m² が適當である。

【0039】次に(2) の下塗法について述べると、これらの方法はいずれもよく研究されており、重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた单量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロースなど数多くのポリマーについて、下塗第2層では主としてゼラチンについてその特性が検討されてきた。单

(12)

21

層法においては、多くは支持体を膨潤させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させる事によって良好な接着性を達成している場合が多い。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ガゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。本発明に使用される支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシン、クロルレゾルシン、メチルレゾルシン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、o-クロルフェノール、p-クロルフェノール、ジクロルフェノール、トリクロルフェノール、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、抱水クロラールなどがあげられる。この中で好ましいのは、レゾルシンとp-クロルフェノールである。

【0040】本発明の下びき層には種々の硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂などを挙げることができる。本発明の下びき層にはSiO₂、TiO₂、マット剤の如き無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（1～10 μm）を含有することができる。これ以外にも、下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色用染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明において、下塗第1層用の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノールなどの如きエッチング剤を下塗液中に含有させる必要は全くない。しかし所望により前記の如きエッチング剤を下塗中に含有させることは差し支えない。

【0041】本発明に係る下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばティップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2, 681, 294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。所望により、米国特許第2, 761, 791号、同3, 508, 947号、同2, 941, 898号、及び同3, 526, 528号明細書、原崎勇次著、

22

「コーティング工学」253頁（1973年、朝倉書店発行）などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することが出来る。

【0042】バック層のバインダーとしては、疎水性ポリマーでもよく、下びき層に用いる如き親水性ポリマーであってもよい。本発明の感光材料のバック層には、帯電防止剤、易滑剤、マット剤、界面活性剤、染料等を含有することができる。本発明のバック層で用いられる帯電防止剤としては、特に制限はなく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子で例えば特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。カチオン性高分子としては例えば特開昭49-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。またイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、U.S. 992, 108、U.S. 206, 312、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0043】バック層の帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃の中から選ばれた少くとも1種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。本発明に使用される導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子はその体積抵抗率が10⁷ Ωcm以下、より好ましくは10⁵ Ωcm以下である。またその粒子サイズは0.002～0.7 μ、特に0.005～0.3 μですることが望ましい。

【0044】又、本発明のフィルムは、各種の情報を記録するために磁気記録層を有していることが好ましい。本発明に用いられる強磁性体としては、強磁性酸化鉄、Co含有の強磁性酸化鉄Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、バリウムフェライトなどが使用できる。強磁性合金の例としては、金属分が75wt%以上であり、金属分の80wt%以上が少なくとも一種類の強磁性金属あるいは合金（Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Fe-Niなど）であり、該金属分の20wt%以下で他の成分（Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、B、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pd、P、La、Ce、Pr、Nd、Te、Biなど）を含むものをあげることができる。また、上記強磁性金属分が少量の水、水酸化物、又は酸化物を含むものであ

(13)

23

つてもよい。これらの強磁性体の製法は既知であり、本発明で用いられる強磁性体についても公知の方法にしたがって製造することができる。強磁性体の形状・サイズは特に制限なく広く用いることができる。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい、結晶サイズ、非表面積もとくに制限はないが、結晶子サイズで4000 Å以下、SSETで2m²/g以上が好ましく、3m²/g以上が特に好ましい。強磁性粉末のpH、表面処理はとくに制限はなく用いる事ができる（チタン、珪素、アルミニウム等の元素を含む物質で表面処理されていてもよいし、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、ホスホン酸、磷酸エステル、ベンゾトリアソール等の含チッ素複素環をもつ吸着性化合物の様な有機化合物で処理されていてもよい、特にシランカップリング剤処理は好ましい）。好ましいpHの範囲は5～10である。強磁性酸化鉄の場合、2価の鉄／3価の鉄の比に特に制限されることなく用いることができる。これらの磁気記録層については、特開昭47-32812号、同53-109604号に記載されている。強磁性粉末の保磁力は5000e以上20000e以下が好ましい、より好ましくは800～16000eである。支持体1m²あたりの強磁性微体の含有量は、0.01～3g、好ましくは0.05～2g、より好ましくは0.07～0.5gである。

【0045】本発明に用いられる磁気記録層の結合剤（バインダー）は従来、磁気記録媒体用の結合剤として使用されている公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応片樹脂およびこれらの混合物を使用することができる。上記樹脂のTgは-40℃～150℃、重量平均分子量は1万～30万、好ましくは1万～10万である。上記熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニルとビニルアルコール、マレイン酸および/またはアクリル酸との共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル・アクリロニトリル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体、ニトロセルロース、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ブタジエンアクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等をあげることができる。これらの中で、セルロースジアセテートは強磁性微粉末の分散性が高く好ましい。又放射線硬化型樹脂としては上記熱可塑性樹脂に放射線硬化官能基として炭素-炭素不飽和結合を有する基を結合させたものが用いられる。好

24

ましい官能基としてはアクリロイル基、メタクリロイル基などがある。以上列挙の結合剤分子中に、極性基（エポキシ基、CO₂M、OH、NR₂、NR₃X、SO₃M、OSO₃M、PO₃M₂、OPO₃M₂、ただしMは水素、アルカリ金属またはアンモニウムであり、一つの基の中に複数のMがあるときは互いに異なっていてもよい、Rは水素またはアルキル基である）を導入してもよい。以上列挙の高分子結合剤は単独または数種混合で使用され、イソシアネート系の公知の架橋剤、および/あるいは放射線硬化型ビニル系モノマーを添加して硬化処理することができる。

【0046】また、本発明の磁気記録層に親水性バインダーを使用できる。使用する親水性バインダーとしては、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643、26頁、および同No.18716、651頁に記載されており、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示されている。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはエルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中で最も好ましいのはゼラチンである。ゼラチンを含む磁気記録層を硬膜するのは好ましく、磁気記録層に使用できる硬膜剤としては、たとえば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、2-ヒトロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンジビニルスルホン、アジリジン化合物、1,2-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタンを挙げることができる。硬膜剤の使用量は、通常乾燥ゼラチンに対して0.01～30重量%、好ましくは0.05～20重量%である。磁気記録層のバインダー/強磁性体比としては2～20が好ましく、5～20がさらに好ましい。磁気記録層の厚みは0.1μ～10μ、好ましくは0.2μ～5μ、より好ましくは0.5μ～3μである。本発明の磁気記録層は、感光材料の裏面に用いるのが好ましい。磁気記録層は、透明支持体の裏面に塗布又は印刷によって設けることができる。磁気記録層に、カール調節、帯電防止、接着防止などの機能を合せ持たせてもよいし別の機能を付与させてよい。必要に応じて磁気記録層に隣接する保護層を設けて耐傷性を向上させてもよい。磁気記録層を有する透明支持体の裏面をカレンダリング処理して平滑性を向上させ、磁気信号のS/N比を向上できる。この場合、カレンダリング処理を施した後に透明支持体上に感光層を塗布するのが好ましい。支持体上へ前記の磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクターコート、ブレード

(14)

25

コート、エアナイフコート、スカイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁～277頁（昭和46.3.20発行）に詳細に記載されている。このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の磁性粉末を直ちに乾燥しながら配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。このときの支持体の搬送速度は、通常10m/分～500m/分でおこなわれ、乾燥温度が20℃～120℃で制御される。又必要により表面平滑化加工を施したりして、本発明の磁気記録体を製造する。これらは、例えば、特公昭40-23625号公報、特公昭39-28368号公報、米国特許第3473960号明細、等にしめされている。又、特公昭41-13181号公報にしめされる方法はこの分野における基本的、且つ重要な技術と考えられている。

【0047】本発明は、接着防止のためにマット剤を含有させてよい。この時、使用されるマット剤としてはその組成において特に限定されず、無機物でも有機物でもよく2種類以上の混合物でもよい。本発明に用いられる粒子は、現像処理後も感材中に残存する粒子であり、処理液に溶けないことを特徴とし、著しい親水性あるいはアルカリ性又は酸性で溶解するような基を多量含有しない方が望ましい。本発明のマット剤の無機化合物、有機化合物は、例えば、硫酸バリウム、マンガンクロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、などの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタンスラッグと硫酸により生成する二酸化チタン（ルチル型やアナタース型）等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20μm以上の無機物から粉碎した後、分級（振動濾過、風力分級など）することによっても得られる。又、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。また重合しうる各種の単量体化合物の1種又は2種以上の重合体である高分子化合物を種々の手段によって粒子としたものであってよい。これらのモノマー化合物のうち、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類が好ましく用いられる。また、本発明には特開昭62-14647号、同62-17744号、同62-17743号に記載されているようなフッ素原子あるいはシリコン原子

(14)

26

を有する粒子を用いてよい。これらのマット剤は、好みしくは0.1～3.5μmの平均粒径を有するものであり、4μm以上の含有量は5%以下が好ましい。更に好みしくは平均粒径0.15～2.8μmでかつ3.5μm以上の含有量が5%以下のマット剤が好ましい。又、マット剤の含有量は、5～300mg/m²が好ましく、より好みしくは20～250mg/m²である。

【0048】次に本発明の写真感材について簡単に述べる。本発明の感材はハロゲン化銀乳剤層、バック層、保護層、中間層、アンチハレーション層、磁気記録層など

で、構成されているが、これらは主に親水性コロイド層で用いられる。この中で最も用いられるのはゼラチンあるいはその誘導体であるがここに言うゼラチンはいわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンおよび酵素処理ゼラチンを指す。本発明に於いては又アニオン、ノニオン、カチオン、ベタイン性含フッ素界面活性剤を併用することができる。これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、特開昭53-84712号、同54-14224号、同50-113221号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭52-26687号、同57-26719号、同59-38573号、特開昭55-149938号、同54-48520号、同54-14224号、同58-200235号、同57-146248号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号、などに記載されている。更に又、本発明では、ポリオキシエチレン系などのノニオン性界面活性剤を用いてよい。本発明で使用される含フッ素界面活性剤を及びノニオン界面活性剤の添加する層は写真感光材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗層、バック層などを挙げることができる。本発明で使用される及び含フッ素界面活性剤、ノニオン界面活性剤の使用量は写真感光材料の1平方メートルあたり0.0001g～1gであればよいが、より好みしくは0.0005g～0.5g、特に好みしくは0.0005g～0.2gである。又、本発明のこれらの界面活性剤は2種類以上混合してもよい。又、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等特開昭54-89626号に示されるようなポリオール化合物を本発明の保護層あるいは他の層に添加することができる。本発明の写真感光材料は写真構成層中に米国特許第3,411,911号、同3,411,912号、特公昭45-5331号等に記載のポリマーラテックスを含むことができる。本発明の写真感光材料におけるハロゲン化銀乳剤層およびその他の親水性コロイド層は各種の有機または無機の硬化剤（単独または組合せて）により硬化されうる。

【0049】特に本発明で好みハロゲン化銀カラー写真感光材料の代表例としてカラーリバーサルフィルム

(15)

27

とカラーネガフィルムをあげることができる。特に一般用カラーネガフィルムが好ましいカラー写真感光材料である。以下一般用カラーネガフィルムを用いて説明する。本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的な感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとりえる。上記、ハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されているようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混合防止剤を含んでいてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西獨特許第1、121、470号あるいは英國特許第923、045号、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号、同56-25738号、同62-63936号、同59-202464号、特公昭55-34932号、同49-15495号明細書に記載されている。ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大きさ粒子でもよく、多分散乳剤でも单分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. *⁴⁰

添加剤種類

- 1 化学増感剤
- 2 感度上昇剤
- 3 分光増感剤、強色増感剤
- 4 増白剤
- 5 かぶり防止剤および安定剤
- 6 光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤
- 7 ステイン防止剤
- 8 色素画像安定剤

(15)

28

*17643(1978年12月)、22~23頁、
“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types
)”、および同No.18716(1979年11
月)、648頁、グラフキデ著「写真の物理と化学」、
ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemicet Phisiq
ue Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフイ
ン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F.
Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal P
ress, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造
と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikmanet
al., Making and Coating Photographic Emulsion, Foc
al Press, 1964) などに記載された方法を用いて調
製することができる。米国特許第3, 574, 628
号、同3, 655, 394号および英國特許大1, 41
3、748号などに記載された单分散乳剤も好ましい。
また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子
も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォ
トグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリン
グ (Gutoff, Photographic Science and Engineerin
g)、第14巻 248~257頁(1970年) ; 米
国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310
号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号
および英國特許第2, 112, 157号などに記載の方
法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様
なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなる
ものでもよく、層状構造をなしてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀
が接合されていてもよく、また例えロダン銀、酸化鉛
などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよ
い。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。
ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および
分光増感を行ったものを使用する。本発明の効率は、金
化合物と含イオウ化合物で増感した乳剤を使用したとき
に特に顕著に認められる。このような工程で使用される
添加剤はリサーチ・ディスクロージャー No. 17643
および同No. 18716に記載されており、その該当箇
所を後掲の表にまとめた。

【0050】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も
上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載され
ており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

RD17643	RD18716
23頁	648頁右欄 同上
23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
24頁	649頁右欄~
24~25頁	649頁右欄~
25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
25頁右欄	650頁左~右欄
25頁	

(16)

29	
9	硬膜剤
10	バインダー
11	可塑剤、潤滑剤
12	塗布助剤、表面活性剤

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0051】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、WO (PCT) 88/04795号等に記載のものが特に好ましい。シアノカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 753, 871号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 1

26	26頁	651頁左欄
26	26頁	同上
27	27頁	650頁右欄
26~27	26~27頁	650頁右欄

7643のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。発色色素が過度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許2, 102, 137号等に記載されている。カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD 17643、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米国特許4, 248, 962号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出するカプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー等が挙げられる。本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0052】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175°C以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類、リン酸またはホスホン酸のエステル類、安息香酸エステル類、アミド類、アルコール類またはフェ

(17)

31

ノール類、脂肪族カルボン酸エチル、アニリン誘導体、炭化水素類などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西獨特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。本発明の感光材料は乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であり、かつ、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従つて測定することができる。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は110~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式: (最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従つて計算できる。本発明に従つたカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、および同No. 18716の615左欄~右欄に記載された通常の方法によつて現像処理することができ処理済みフィルムとでき本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3, 342, 597号のインドアニリン系化合物、同第3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャー14, 850号及び同15, 159号記載のシップ塩基型化合物、同第13, 924号に記載されている。次に本発明の感光材料は、カメラやプリンターでフィルム搬送時に透明磁気記録層に信号入力ができるロール状のフィルムが本発明の感光材料の好ましい形態である。このロール状フィルムにおいては、画像露光部1駒の面積が350mm²以上1200mm²以下とし、磁気的情報記録可能スペースが、上記の画像露光部1駒の面積の15%以上とするのが好ましい。具体的には、1画面あたりのパーフォレーションの数を135フォーマットより少くするのか好ましい。1駒あたりのパーフォレーションの数を4コ以下にするのが特に好ましい。磁気的情報記録可能スペースに、LEDなどの発光体を使って光学的に情報を入力することもできる。該スペースに、磁気的情報と光学的情報を重ねて入力することも好ましい。磁気記録フォーマットは、WO9004205号に開示された方式に従うのが好ましい。

【0053】ここで用いられるパトローネについて述べ

32

る。本発明で使用されるパトローネは、合成プラスチックを主成分とする。本発明のプラスチックの成形には、必要に応じて可塑剤をプラスチックに混合する。可塑剤としては、例えば、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジブチルフタレート、ジエチルセバケート、メチルアミルケトン、ニトロベンゼン、ツーバレロラクトン、ジ-*n*-オクチルサクシネート、プロモナフタレン、ブチルパルミテートなどが代表的なものである。本発明に用いるプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリモノクロロトリフルオロエチレン、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニール-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、メチルメタクリル樹脂、ビニルホルマール樹脂、ビニルブチラール樹脂、ポリエチレンテレフタレート、テフロン、ナイロン、フェノール樹脂、メラミン樹脂等がある。本発明に特に好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有しても良い。帯電防止剤は特に限定されないが、カーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又は、ポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネとして特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの表面固有抵抗が10¹¹Ω以下が好ましい。通常パトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在のままでもよいし現在の2.5m/mのカートリッジの径を2.2m/m以下、好ましくは2.0m/m以下、1.4m/m以上とするとカメラの小型化に有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下好ましくは2.5cm³以下さらに好ましくは2.0cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は1g以上2.5g以下好ましくは5g以上1.5g以下である。パトローネケースの内容積とパトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの比率は4~0.7好ましくは3~1である。本発明における好ましい135カラー感材を内蔵したパトローネの場合、パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの総重量は通常1g以上2.5g以下、好ましくは5g以上1.5g以下である。本発明のパトローネは、その形態について特に限定されない。なおフィルム引き出し口の遮光方法は任意である。従来のように「テンプル」と呼ばれるフェルト状の遮光部材を設けてもよく、またフィルム引き出し口を開閉可能に形成して必要時以外は閉じた状態に保つておくようにしてもよい。更に又、特願平1-172594号記載のパトローネも挙げることができる。これらは、スプールフランジを変形させてフィルムロール最外周面の

(18)

33

端面を押圧しながらスプールを回転させることによりフィルムを送り出す形式である。

【0054】更に又、U.S.4,834,306号、同4,846,418号、同4,832,275号、特願平3-261123号記載のパトローネを好ましく使用される。

【0055】その他下記特許で提案されたパトローネも有効である。実開昭58-67329号、特開昭58-181035号、特開昭58-182634号、実開昭58-195236号、米国特許第4,221,479号、特願昭63-57785号、特願昭63-183344号、特願昭63-325638号、特願平1-21862号、特願平1-25362号、特願平1-30246号、特願平1-20222号、特願平1-21863号、特願平1-37181号、特願平1-33108号、特願平1-85198号、特願平1-172595号、特願平1-172594号、特願平1-172593号、米国特許第4,846,418号、米国特許第4,848,693号、米国特許第4,832,275号。

(19)

34

【0056】
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

1) 支持体の作成

支持体に用いるポリエスチルは、PEN、PETのペレットをあらかじめ150°Cで4時間真空下で乾燥した後、表1、2に示す様な混合比で2軸混練押出し機を用いて280°Cで混練押出した後ペレット化し調整した。

このようにして調整した種々の組成比よりなるポリマーペレットを溶融押出しし、未延伸シートを作成した。これらの未延伸シートを130~90°Cで縦方向に3、4倍、135~95°Cで横方向に4倍逐次延伸した後、230°Cで5秒間熱固定して厚み80μmの2軸延伸フィルムを得た。

【0057】

【表1】

(19)

35

サンプル No.	支持体組成 PEN/PEI重量比	T ^g (%)	熱処理条件 ^{*)}			現機處理後 ガラス軽度(1/m)	カール低減率 (%)	處理ムラ	現地處理トラブル	備 考
			温度 (°C)	相対湿度 (%)	熱処理時間 (時間)					
1-1	100/0	119	120	未 燃	0.1	98	—	—	有	比較例
1-2	"	"	"	過熱蒸氣	0.5	90	8	6	"	"
1-3	"	"	"	"	1	92	10	20	無	本発明
1-4	"	"	"	"	0.08	88	31	40	"	"
1-5	"	"	"	"	0.1	78	66	66	有	比較例
1-6	"	"	"	"	1	68	59	69	無	本発明
1-7	"	"	"	"	100	33	40	40	"	"
1-8	"	"	"	"	1000	30	33	33	有	比較例
1-9	"	"	"	"	1000	30	30	30	無	本発明
1-10	"	"	"	"	100	10	73	26	"	"
1-11	"	"	"	"	100	10	66	33	有	比較例
1-12	"	"	"	"	50	"	67	32	"	本発明
1-13	"	"	"	"	22	"	69	30	有	"
1-14	"	"	"	"	18	"	73	26	"	"
1-15	"	"	"	"	100	30	68	31	有	比較例
1-16	"	"	"	"	50	"	69	30	"	本発明
1-17	"	"	"	"	23	"	75	23	有	"
1-18	"	"	"	"	18	"	90	8	"	"
1-19	"	"	"	"	100	3	100	10	有	比較例
1-20	"	"	"	"	75	"	88	85	"	本発明
1-21	"	"	"	"	100	"	100	13	"	"

*) 相対湿度 過熱水蒸気のあるのは過熱水蒸気を吹きつけて熱処理したことを示す。

【表2】

【0058】

(20)

37

38

2
冊

サンプル No.	支持体組成 PEI/PEIの重量比	熱処理条件 ^{a)}				現像時間 カーリング時間 (時間) アセトニトリル/メタノール(1/1)	カーリング率 (%)	現像處理トラブル		備考
		T ^g (%)	温度 (℃)	相対湿度 (%)	熱処理時間 (時間)			有	無	
2-1	4.5/5.5	9.0	9.1	100	1	9.9	—	有	無	比較例
2-2	"	"	8.0	100	"	9.8	3.4	"	"	本発明
2-3	"	"	"	50	"	6.5	3.3	"	"	比較例
2-4	"	"	"	23	"	6.6	3.1	"	"	本発明
2-5	"	"	"	19	"	6.8	2.4	"	"	比較例
2-6	"	"	"	10	"	7.5	3.3	"	"	本発明
2-7	"	"	"	1.0	"	6.6	3.2	"	"	比較例
2-8	"	"	"	1.0	"	6.7	3.0	"	"	本発明
2-9	"	"	"	5.5	1.0	6.9	2.3	"	"	比較例
2-10	"	"	"	5.5	1.50	7.6	2.4	"	"	本発明
2-11	"	"	"	5.5	2.2	7.5	2.3	"	"	比較例
2-12	"	"	"	4.8	1.18	7.5	2.0	"	"	本発明
2-13	"	"	"	4.8	1.00	7.6	1.5	"	"	比較例
2-14	"	"	"	4.8	1.50	7.9	2.0	"	"	本発明
2-15	3.0/7.0	8.4	8.0	100	1	8.4	—	"	"	比較例
2-16	"	"	"	"	"	100	2	"	"	本発明
2-17	"	"	"	"	"	"	3	"	"	比較例
2-18	"	"	"	"	"	"	2	"	"	本発明

【0059】2) 支持体の熱処理

得られた2軸延伸フィルムにつき、表1、2に示す条件にて熱処理を実施した。比較例として熱処理を施さなかったもの、および本発明による方法の範囲外の方法による熱処理方法にて処理を行なったものを示した。

* 3) 下塗層の塗設

サンプル No. 1-1~1-21, 2-1~2-18について、その各々の両面に紫外線照射処理を施した後、下記組成の下塗液を塗布し、120℃で2分間乾燥後巻取った。尚、塗布量はいずれも10cc/m²であった。

ヤラチン

七

醋酸

メタノール

エチレンジクロライド

1 重量部

111

1 //

50 "

50 "

(21)

39
p-クロロフェノール

【0060】4) バック層の塗設

下塗後サンプル No. 1 ~ 16 の片面に下記組成のバック層を塗設した。

4-1) 導電性微粒子分散液 (酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液) の調製: 塩化第二スズ水和物 230 重量部と三塩化アンチモン 23 重量部をエタノール 300 0 重量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液の pH が 3 になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈殿を得た。得られた共沈殿を 50°C に 24 時間放置し、赤褐色のコロイド状沈殿を得た。赤褐色コロイド状沈殿を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈殿に水を加え遠心分離によって水洗した。

【0061】この操作を 3 回繰り返し過剰イオンを除去*

〔処方 A〕

上記導電性微粒子分散液
ゼラチン
水
メタノール
レゾルシン
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

〔被覆層用塗布液 (B) 〕

セルローストリアセテート
アセトン
メタノール
ジクロルメチレン
p-クロロフェノール

【0063】5) 感光層の塗設

このようにして調製した支持体 (サンプル No. 1-1 ~ 1-21、2-1 ~ 2-18) 上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

E x C : シアンカプラー UV : 紫外線吸収

剤

E x M : マゼンタカプラー H B S : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー H : ゼラチン硬化剤

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、g/m² 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀 1 モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0064】(試料 101)

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.18
ゼラチン 1.40

40
4 "

* した。過剰イオンを除去したコロイド状沈殿 200 重量部を水 1500 重量部に再分散し、60°C に過熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径 0.2 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は 25 Ω · cm であった。上記微粒子粉末 40 重量部と水 60 重量部の混合液を pH 7.0 に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル (商品名ダイノミル; WILLYA. BACHOFENAG 製) で滞留時間が 30 分になるまで分散して調製した。

【0062】4-2) バック層の調製: 下記処方 [A] を乾燥膜厚が 0.3 μm になるように塗布し、130°C で 30 秒間乾燥した。この上に更に下記の被覆層用塗布液 (B) を乾燥膜厚が 0.1 μm になるように塗布し、130°C で 2 分間乾燥した。

10 重量部

1 重量部

27 重量部

60 重量部

2 重量部

0.01 重量部

1 重量部

70 重量部

15 重量部

10 重量部

4 重量部

E x M-1

0.18

30 E x F-1

2.0 × 10⁻³

H B S-1

0.20

【0065】第2層 (中間層)

乳剤 G 銀 0.065

2,5-ジエトキシ-1-ペンタデシルハイドロキノン 0.18

E x C-2 0.020

U V-1 0.060

U V-2 0.080

U V-3 0.10

H B S-1 0.10

40 H B S-2 0.020

ゼラチン 1.04

【0066】第3層 (低感度赤感乳剤層)

乳剤 A 銀 0.25

乳剤 C 銀 0.25

E x S-1 4.5 × 10⁻⁴E x S-2 1.5 × 10⁻⁵E x S-3 4.5 × 10⁻⁴

E x C-1 0.17

E x C-3 0.030

50 E x C-4 0.10

(22)

41

E x C - 5	0.0050
E x C - 7	0.0050
E x C - 8	0.020
C p d - 2	0.025
H B S - 1	0.10
ゼラチン	0.87
【0067】第4層（中感度赤感乳剤層）	
乳剤D	銀 0.80
E x S - 1	3.0×10^{-4}
E x S - 2	1.2×10^{-5}
E x S - 3	4.0×10^{-4}
E x C - 1	0.15
E x C - 2	0.060
E x C - 4	0.11
E x C - 7	0.0010
E x C - 8	0.025
C p d - 2	0.023
H B S - 1	0.10
ゼラチン	0.75
【0068】第5層（高感度赤感乳剤層）	
乳剤E	銀 1.40
E x S - 1	2.0×10^{-4}
E x S - 2	1.0×10^{-5}
E x S - 3	3.0×10^{-4}
E x C - 1	0.095
E x C - 3	0.040
E x C - 6	0.020
E x C - 8	0.007
C p d - 2	0.050
H B S - 1	0.22
H B S - 2	0.10
ゼラチン	1.20
【0069】第6層（中間層）	
C p d - 1	0.10
H B S - 1	0.50
ゼラチン	1.10
【0070】第7層（低感度緑感乳剤層）	
乳剤A	銀 0.17
乳剤B	銀 0.17
E x S - 4	4.0×10^{-5}
E x S - 5	1.8×10^{-4}
E x S - 6	6.5×10^{-4}
E x M - 1	0.010
E x M - 2	0.33
E x M - 3	0.086
E x Y - 1	0.015
H B S - 1	0.30
H B S - 3	0.010
ゼラチン	0.73
【0071】第8層（中感度緑感乳剤層）	

42

乳剤D	銀 0.80
E x S - 4	2.0×10^{-5}
E x S - 5	1.4×10^{-4}
E x S - 6	5.4×10^{-4}
E x M - 2	0.16
E x M - 3	0.045
E x Y - 1	0.01
E x Y - 5	0.030
H B S - 1	0.16
H B S - 3	8.0×10^{-3}
ゼラチン	0.90
【0072】第9層（高感度緑感乳剤層）	
乳剤E	銀 1.25
E x S - 4	3.7×10^{-5}
E x S - 5	8.1×10^{-5}
E x S - 6	3.2×10^{-4}
E x C - 1	0.010
E x M - 1	0.015
E x M - 4	0.040
E x M - 5	0.019
C p d - 3	0.020
H B S - 1	0.25
H B S - 2	0.10
ゼラチン	1.20
【0073】第10層（イエローフィルター層）	
黄色コロイド銀	銀 0.010
C p d - 1	0.16
H B S - 1	0.60
ゼラチン	0.60
【0074】第11層（低感度青感乳剤層）	
乳剤C	銀 0.25
乳剤D	銀 0.40
E x S - 7	8.0×10^{-4}
E x Y - 1	0.030
E x Y - 2	0.55
E x Y - 3	0.25
E x Y - 4	0.020
E x C - 7	0.01
H B S - 1	0.35
ゼラチン	1.30
【0075】第12層（高感度青感乳剤層）	
乳剤F	銀 1.38
E x S - 7	3.0×10^{-4}
E x Y - 2	0.10
E x Y - 3	0.10
H B S - 1	0.070
ゼラチン	0.86
【0076】第13層（第1保護層）	
乳剤G	銀 0.20
UV - 4	0.11

(23)

43

UV-5	0.17
HBS-1	5.0×10^{-2}
ゼラチン	1.00
【0077】第14層（第2保護層）	
H-1	0.40
B-1 (直径 1.7 μm)	5.0×10^{-2}
B-2 (直径 1.7 μm)	0.10
B-3	0.10
S-1	0.20

44

1.20

*ゼラチン

【0078】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、パラジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0079】

*【表3】

乳剤A 含率(%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る 変動係数(%)	直径/ 厚み比	銀量比 (コア/中間/シェル) (Ag I 含率)		粒子構造/形状
				(1/1)	(1/2)	
A	1.5	0.30	1.0	1	(1/1)	二重構造立方体粒子
B	1.5	0.50	8	1	(1/1)	二重構造立方体粒子
C	3.0	0.45	2.5	7	(1.0/6.0/3.0) (0/1/8)	三重構造平板状粒子
D	2.8	0.80	1.8	6	(1.4/5.6/3.0) (0.2/1/7.5)	三重構造平板状粒子
E	2.3	1.10	1.6	6	(6/6.4/3.0) (0.2/1/5.5)	三重構造平板状粒子
F	13.6	1.75	2.6	3	(1/2)	二重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	1.5	1	—	均一構造粒子

表3

【0080】表3において、

(1) 乳剤A～Fは特開平2-191938号の実施例に従い、

二酸化チオ尿素とチオスルfonyl酸を用いて粒子調製時

に還元増感されている。

(24)

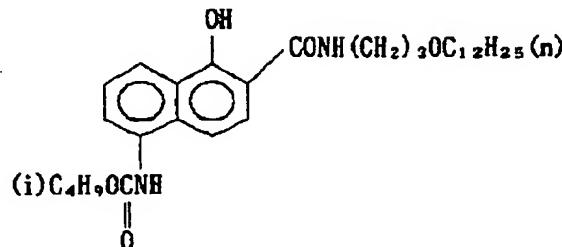
45

(2) 乳剤A～Fは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアノ酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

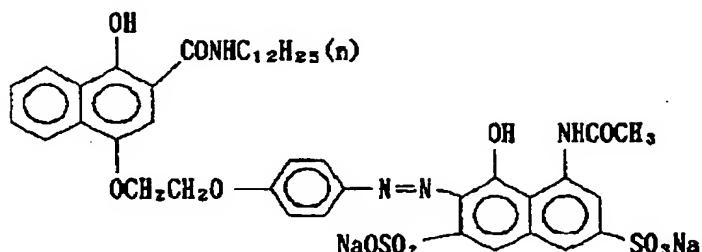
(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されてい*

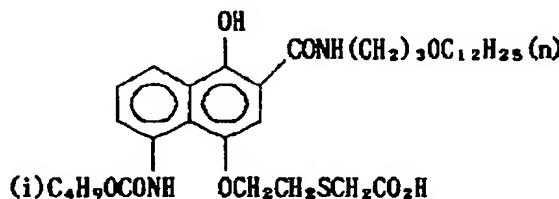
E x C - 1



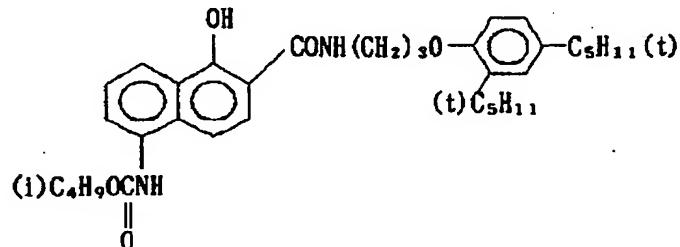
E x C - 2



E x C - 3



E x C - 4



[0082]

【化7】

46

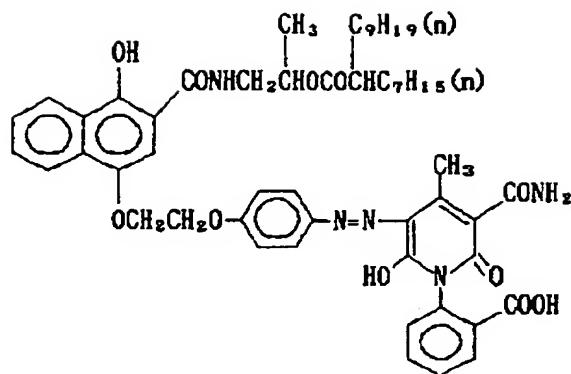
* るような転位線が高压電子顕微鏡を用いて観察されている。

また、この写真感光材料に用いたカプラーや各種添加剤等の化合物名等を示す。

【0081】

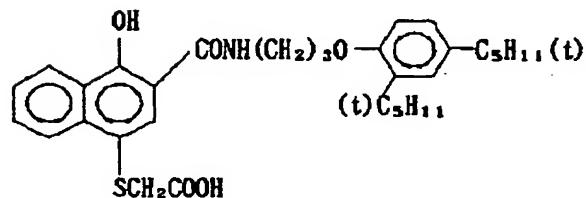
【化6】

(25)

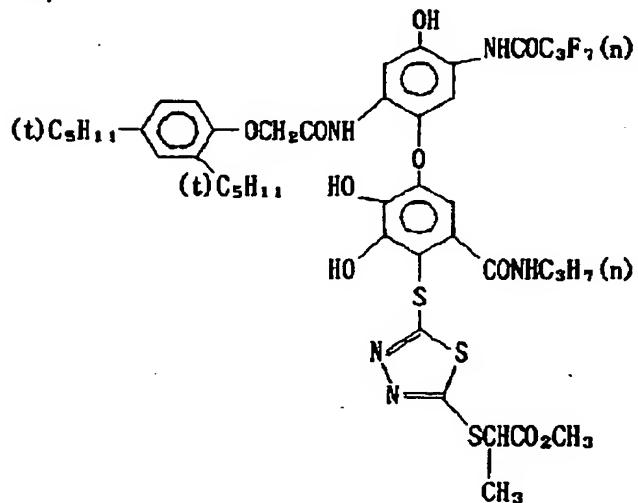
47
E x C - 5

48

E x C - 6



E x C - 7



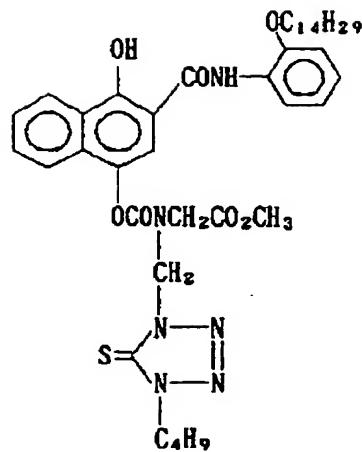
【0083】

【化8】

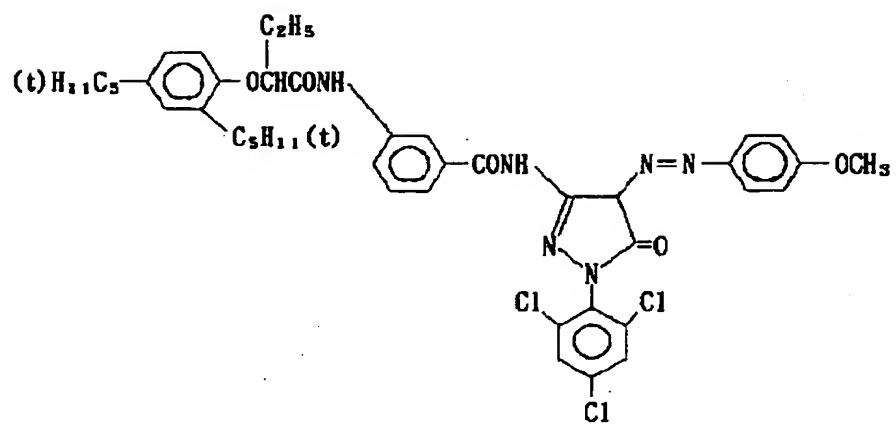
(26)

⁴⁹
E x C - 8

50



E x M - 1



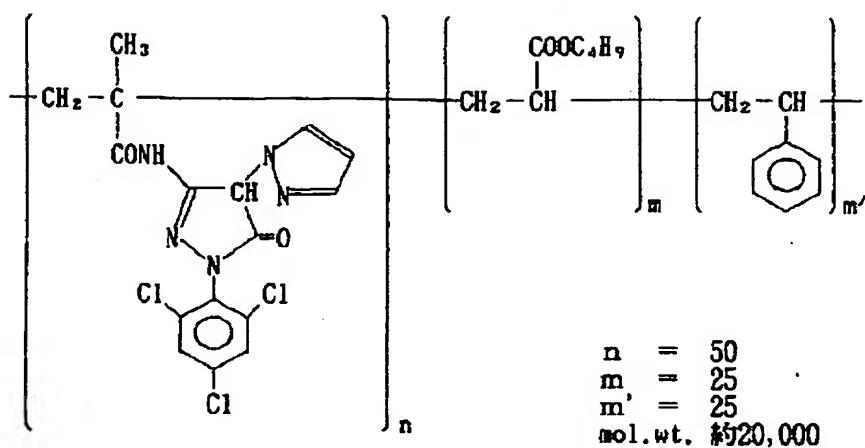
【0084】

【化9】

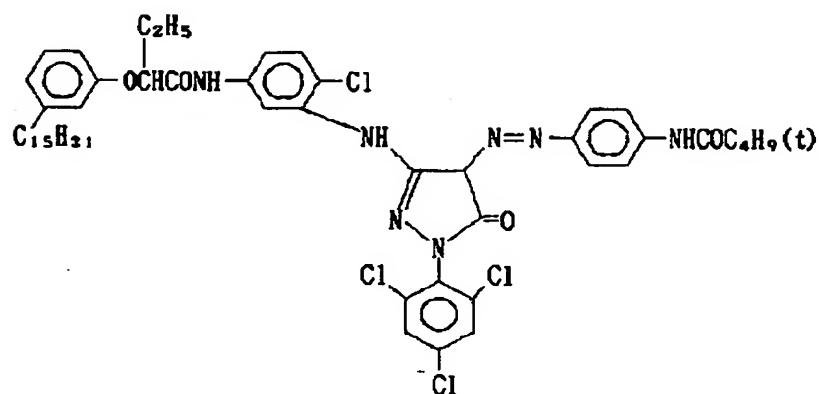
(27)

Ex M-2⁵¹

52



Ex M-3

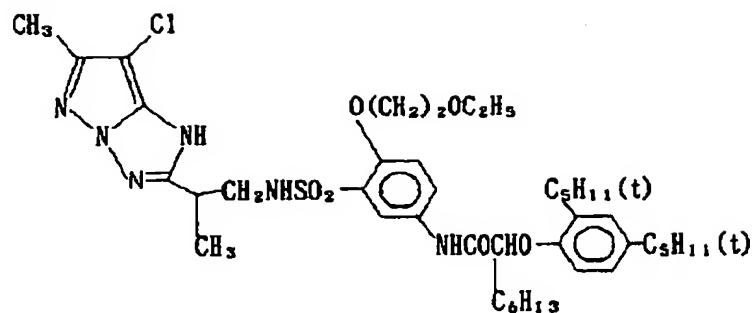


【0085】

【化10】

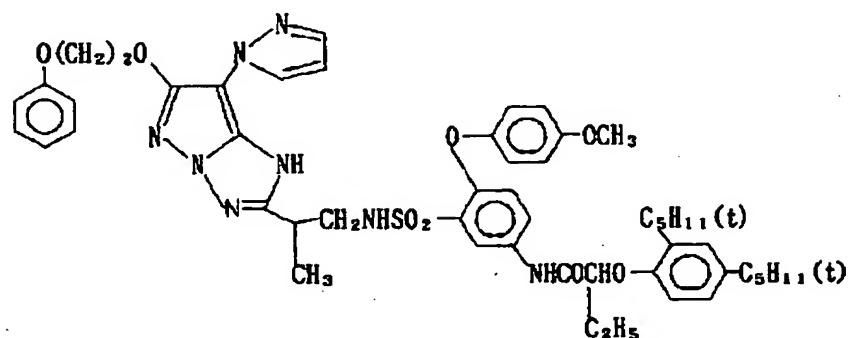
(28)

53
Ex M-4

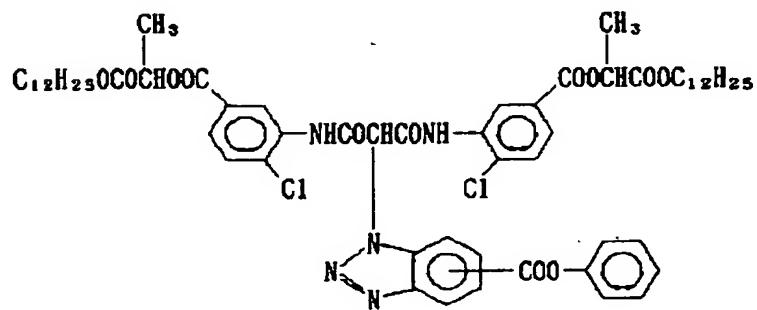


54

ExM-5



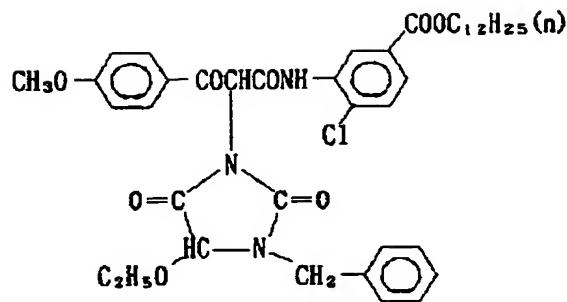
Ex Y-1



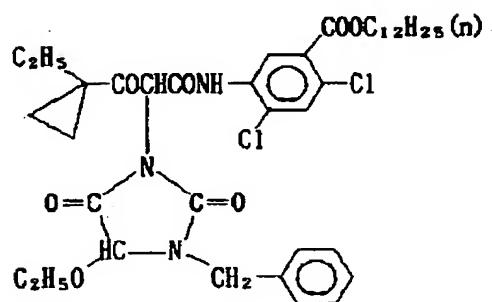
[0086]

【化 1 1】

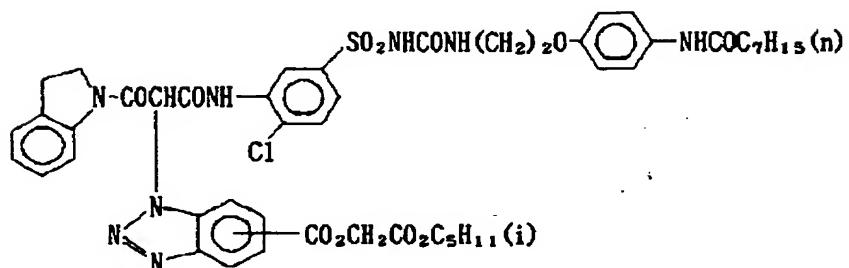
(29)

55
E x Y - 2

E x Y - 3



E x Y - 4



【0087】

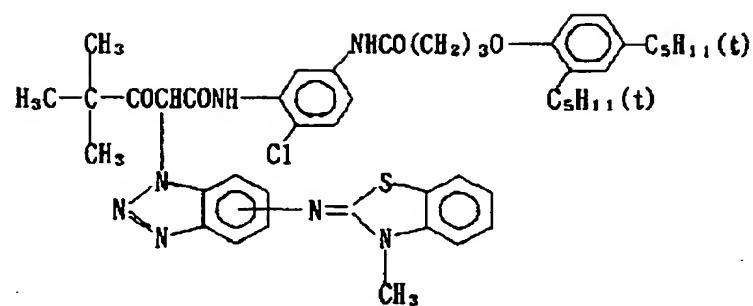
【化12】

56

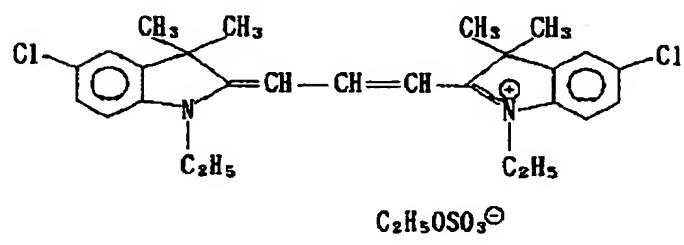
(30)

57
Ex Y-5

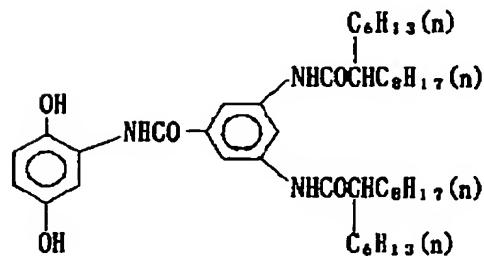
58



Ex F - 1



$$C_{p,d-1}$$



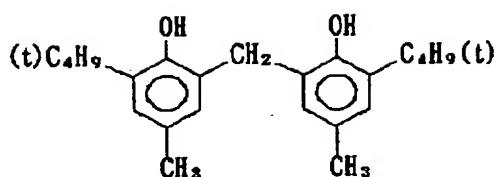
[0088]

【化13】

(31)

59

C p d - 2

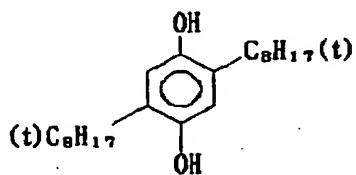


60

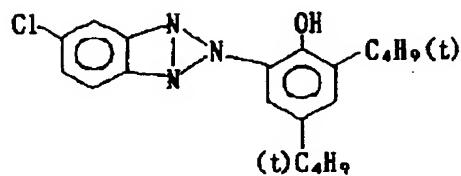
【0089】

【化14】

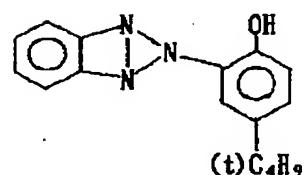
C p d - 3



U V - 1



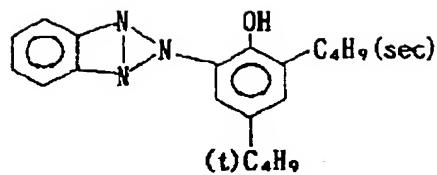
U V - 2



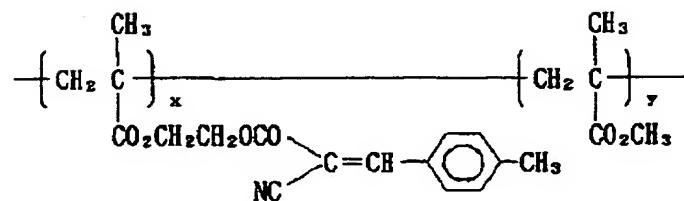
(32)

UV-3⁶¹

62

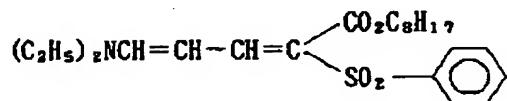


UV-4



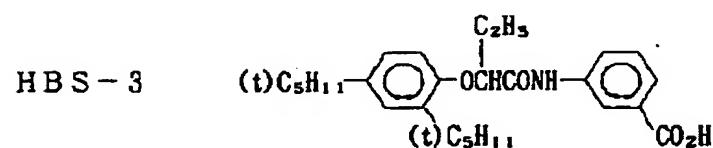
x : y = 70 : 30 (wt%)

UV-5



HBS-1 トリクロレジルホスフェート

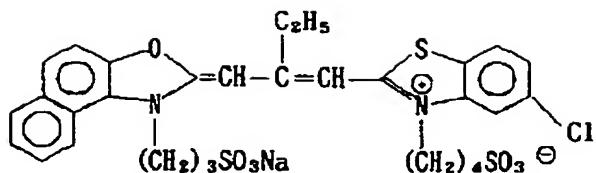
HBS-2 ジ-n-アブチルフタレート



【0090】

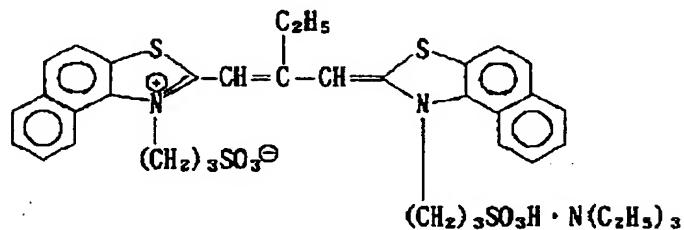
【化15】

(33)

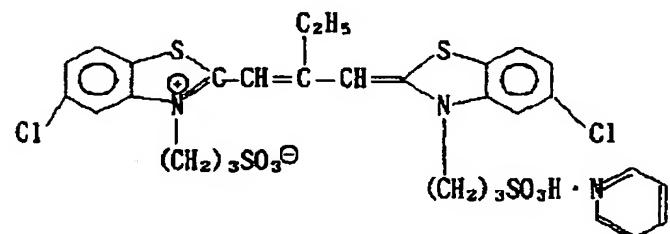
Ex S-1⁶³

64

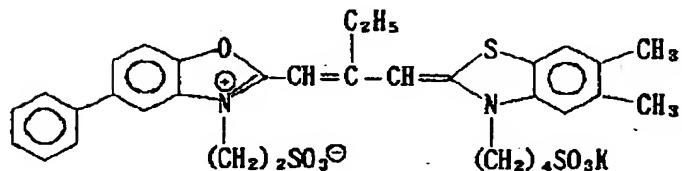
Ex S-2



Ex S-3



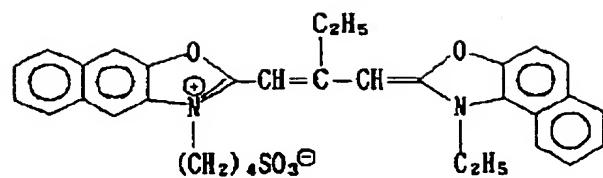
Ex S-4



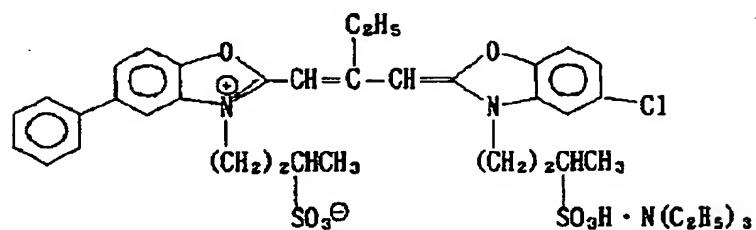
【0091】

【化16】

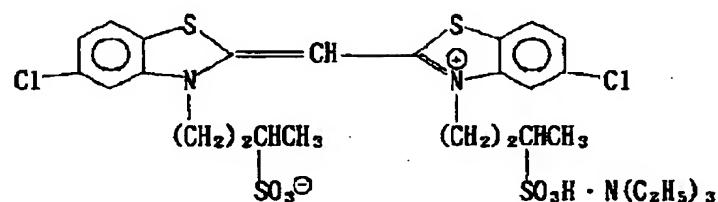
(34)

65
E x S - 5

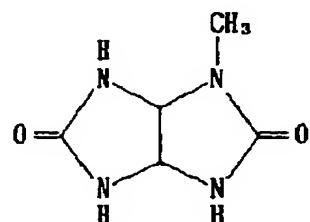
E x S - 6



E x S - 7



S - 1



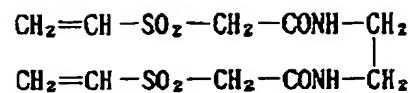
【0092】

【化17】

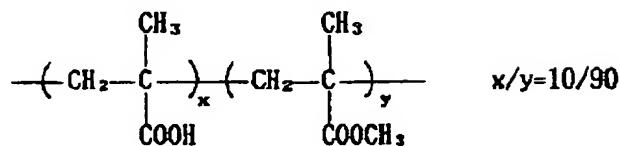
(35)

67
H-1

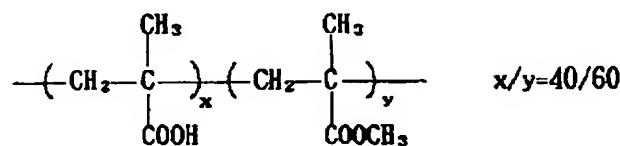
68



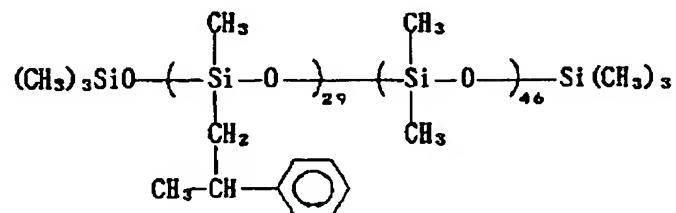
B-1



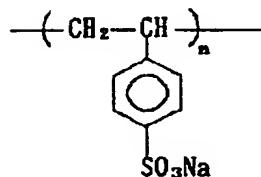
B-2



B-3



B-4



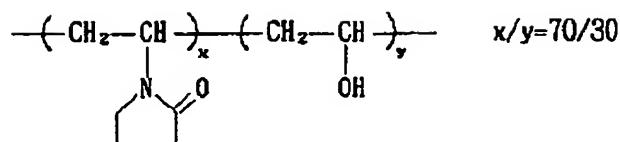
【0093】

【化18】

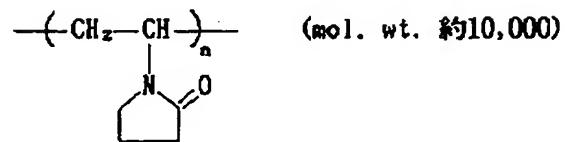
(36)

69
B-5

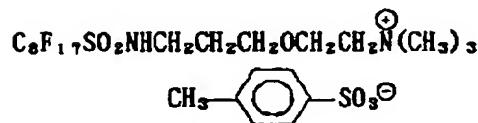
70



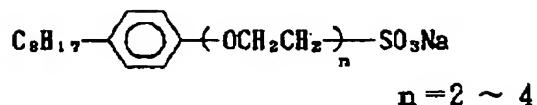
B-6



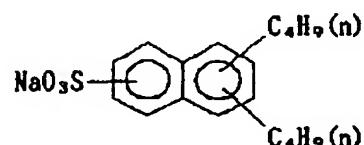
W-1



W-2



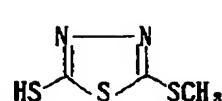
W-3



【0094】

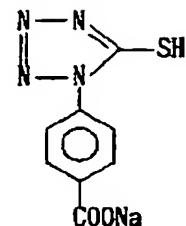
【化19】

(37)

71
F - 1

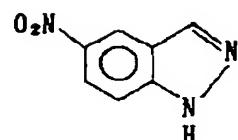
72

F - 2



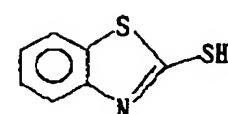
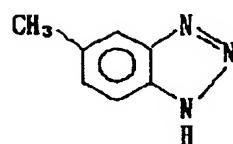
F - 3

F - 4



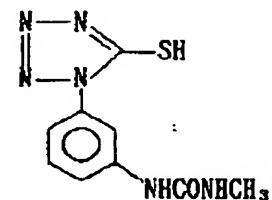
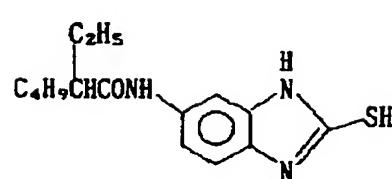
F - 5

F - 6



F - 7

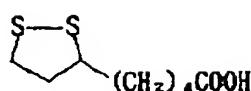
F - 8



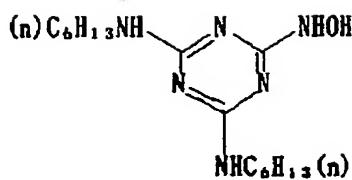
【0095】

【化20】

(38)

73
F-9

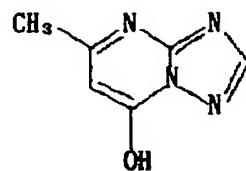
F-10



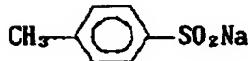
F-11



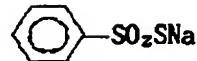
F-12



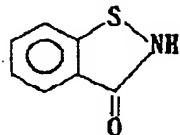
F-13



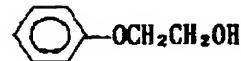
F-14



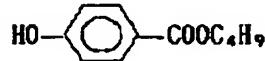
F-15



F-16



F-17



【0096】6) サンプル評価

このようにして作成した写真フィルムサンプル No. 1-1～1-21、2-1～2-18について巻ぐせの評価を実施した。評価は下記手順に従って行った。

6-1) コアセット

サンプルフィルムを35mm幅で、1.2mの長さにスリットした。これを25°C 60%RHで1晩調湿後、感光層を内巻にし、8mmのスプールに巻きつけた。これを密封容器に入れ、80°Cで2hr加熱して巻ぐせを付けた。この温度条件は夏季に車中にフィルムを置いていたことを想定した条件である。

6-2) 現像処理、カール測定

上記条件で巻ぐせを付けたフィルムを、一晩25°Cの部屋の中で放冷した後、密封容器からサンプルフィルムを取り出し、これを自動現像機（ミニラボFP-550

B：富士写真フィルム製）で現像処理し、直ちに25°C 60%RH下にて、カール板を用いてカール測定を行った。なお、現像処理条件は下記のとおりである。

【0097】

40 処理工程	温 度	時 間
発色現像	38°C	3分
停 止	38°C	1分
水 洗	38°C	1分
漂 白	38°C	2分
水 洗	38°C	1分
定 着	38°C	2分
水 洗	38°C	1分
安定浴	38°C	1分

用いた処理液は次の組成を有する。

(39)

75

発色現像液

苛性ソーダ	2 g
亜硫酸ソーダ	2 g
臭化カリウム	0.4 g
塩化ナトリウム	1 g
ホー砂	4 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 g
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム2水塩	2 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン・モノサルフェート)	4 g
水を加えて	全量 1リットル

停止液

チオ硫酸ソーダ	10 g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	30 ml
酢酸	30 ml
酢酸ソーダ	5 g
カリ明ばん	15 g
水を加えて	全量 1リットル

漂白液

エチレンジアミン4酢酸鉄(III)ナトリウム・2水塩	100 g
臭化カリウム	50 g
硝酸アンモニウム	50 g
ホー酸	5 g
アンモニア水	pHを5.0に調節
水を加えて	全量 1リットル

定着液

チオ硫酸ソーダ	150 g
亜硫酸ソーダ	15 g
ホー砂	12 g
氷酢酸	15 ml
カリ明ばん	20 g
水を加えて	全量 1リットル

安定浴

ホー酸	5 g
クエン酸ソーダ	5 g
メタホー酸ソーダ(4水塩)	3 g
カリ明ばん	15 g
水を加えて	全量 1リットル

【0098】6-3) 結果

結果を表1、2にまとめて示した。表1、2より次のことが明白となった。本発明に係わるポリエステルフィルムについて、本発明の熱処理方法に従い、フィルム支持体に熱処理を施したフィルム支持体からなる写真フィルムは、この熱処理において著しく巻癖カールを低減化することができ、現像時にトラブルを起こさなかった。一方、本発明に係わるポリエステルフィルムを用いてはいるが、本発明による熱処理方法に従い熱処理を施さなかつたもの、及び本発明の熱処理方法に従い熱処理を行なっているが、本発明に係わるポリエステルフィルムを用いなかつたフィルム支持体からなる写真フィルムは巻癖

カールをほとんど低減化させることができず、現像時に40 处理ムラ、折れ等のトラブルを発生した。

【0099】実施例2

1) 写真フィルムの作成

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸を種々の割合で、グリコール成分としてエチレングリコールを、触媒として3酸化アンチモン0.025mol(酸成分に対し)を用いて直接エステル化法により重縮合し、種々の比率にてテレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸を含んだ共重合ポリエステルを得た。共重合ポリエステルのジカルボン酸成分の組成比と得られたポリマーの固有粘度(単位dl/

76

苛性ソーダ	2 g
亜硫酸ソーダ	2 g
臭化カリウム	0.4 g
塩化ナトリウム	1 g
ホー砂	4 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 g
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム2水塩	2 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン・モノサルフェート)	4 g
水を加えて	全量 1リットル
停止液	
チオ硫酸ソーダ	10 g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	30 ml
酢酸	30 ml
酢酸ソーダ	5 g
カリ明ばん	15 g
水を加えて	全量 1リットル
漂白液	
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)ナトリウム・2水塩	100 g
臭化カリウム	50 g
硝酸アンモニウム	50 g
ホー酸	5 g
アンモニア水	pHを5.0に調節
水を加えて	全量 1リットル
定着液	
チオ硫酸ソーダ	150 g
亜硫酸ソーダ	15 g
ホー砂	12 g
氷酢酸	15 ml
カリ明ばん	20 g
水を加えて	全量 1リットル
安定浴	
ホー酸	5 g
クエン酸ソーダ	5 g
メタホー酸ソーダ(4水塩)	3 g
カリ明ばん	15 g
水を加えて	全量 1リットル

(40)

77

g) を以下に示した。粘度は30°C、o-クロロフェノ* *ール(1/1)で測定した。

テレフタル酸/2, 6-ナフタレンジカルボン酸	[η]
12/88	0.76
50/50	0.73
72/28	0.75

【0100】これらの共重合ポリエステルを常法で乾燥した後、それぞれにつき290°Cで溶融押出しし、未延伸シートを作成し、次いで、130~90°Cで縦方向に3.5倍、135~95°Cで横方向に3.7倍逐次延伸した後、200°Cで5秒間熱固定して厚さ80μmの2軸延伸フィルムを得た。これらのフィルム支持体に対し、実施例1と同様にして、表4、5に示す条件にて熱

78

処理を実施した。さらに、その後実施例1と同様にして下塗層の塗設、バック層の塗設および感光層の塗設を行ない、写真フィルムサンプルを得た(No.4-1~4-21、5-1~5-18)。

10 【0101】

【表4】

(41)

79

80

表4

サンプル No.	支持体共重合 組成 2,6-NDC/TPA/EG	T _g (%)	熱処理条件 ^{a)}			現像処理後の アセチル化率(ウト/%)	カール低減率 (%)	現像処理トラブル 巻きき 発 生	処理ムラ 現像ムラ	現像ムラ 後端折れ	備 考
			温度 (℃)	相対湿度 (%)	熱処理時間 (時間)						
4-1	88/12/10	114	120	未	理	96	—	有	無	無	比較例
4-2	"	"	120	過熱蒸気	0.1	96	0	有	無	無	本発明
4-3	"	"	"	"	0.5	95	1	有	無	無	比較例
4-4	"	"	110	"	0.1	98	2	有	無	無	本発明
4-5	"	"	"	"	0.08	79	18	有	無	無	比較例
4-6	"	"	"	"	0.1	70	27	有	無	無	本発明
4-7	"	"	"	"	1	65	32	有	無	無	比較例
4-8	"	"	"	"	100	33	66	有	無	無	本発明
4-9	"	"	"	"	1000	31	68	有	無	無	比較例
4-10	"	"	"	"	1000	78	19	有	無	無	本発明
4-11	"	"	"	"	10	66	31	有	無	無	比較例
4-12	"	"	"	"	"	67	30	有	無	無	本発明
4-13	"	"	"	"	"	69	28	有	無	無	比較例
4-14	"	"	"	"	"	73	24	有	無	無	本発明
4-15	"	"	"	"	"	65	32	有	無	無	比較例
4-16	"	"	"	"	"	66	31	有	無	無	本発明
4-17	"	"	"	"	"	68	29	有	無	無	比較例
4-18	"	"	"	"	"	74	23	有	無	無	本発明
4-19	"	"	"	"	"	85	11	有	無	無	比較例
4-20	"	"	"	"	"	82	15	有	無	無	本発明
4-21	"	"	"	"	"	100	17	有	無	無	比較例

*) 相対湿度 過熱蒸気のあるのは過熱蒸気を吹きつけて熱処理したことを示す。

【0102】

【表5】

(42)

81

サンプル No.	支持体共重合 組成 2,6-NDA/TPA/EG 比	T_g (%)	熱処理条件 ^{a)}		現像処理時間 (時間)	現像処理後 アセチル酸(1/%)	カール低減率 (%)	現像処理トラブル		備 考
			温度 (°C)	相対速度 (%)				未 処 理	100 未 処 理	
5-1	50/50/10	9.3	94	100	1	95	94	有	無	比較例 本発明
5-2	"	"	83	100	"	65	31	無	無	"
5-3	"	"	"	50	22	28	30	有	無	"
5-4	"	"	"	"	19	28	22	無	無	"
5-5	"	"	"	58	100	68	68	有	無	"
5-6	"	"	"	"	10	68	68	無	無	"
5-7	"	"	"	"	"	73	28	有	無	"
5-8	"	"	"	"	"	68	28	無	無	"
5-9	"	"	"	"	"	68	28	有	無	"
5-10	"	"	"	"	"	68	28	無	無	"
5-11	"	"	"	"	"	76	27	有	無	"
5-12	"	"	"	"	"	76	27	無	無	"
5-13	"	"	"	"	"	74	27	有	無	"
5-14	"	"	"	"	"	79	27	無	無	"
5-15	"	"	"	"	"	82	27	有	無	"
5-16	"	"	"	"	"	82	27	無	無	"
5-17	"	"	"	"	"	95	27	有	無	"
5-18	"	"	"	"	"	93	27	無	無	"
						92	27	有	無	"
						88	27	無	無	"

表5

【0103】2) サンプル評価

このようにして作成した写真フィルムサンプル No. 4-1~4-21、5-1~5-18について、実施例1と同様の方法で巻ぐせの評価を行なった。

【0104】3) 結果

結果を表4、5にまとめて示した。表4、5より次のことが明白となった。本発明に係わるポリエステルフィルムについて、本発明の熱処理方法に従い、フィルム支持体に熱処理を施したフィルム支持体からなる写真フィル

ムは、この熱処理において著しく巻癖カールを低減化することができ、現像時にトラブルを起こさなかった。一方、本発明に係わるポリエステルフィルムを用いてはいるが、本発明による熱処理方法に従い熱処理を施さなかったもの、及び本発明の熱処理方法に従い熱処理を行なっているが、本発明に係わるポリエステルフィルムを用いなかつたフィルム支持体からなる写真フィルムは巻癖カールをほとんど低減化させることができず、現像時に処理ムラ、折れ等のトラブルを発生した。

(43)

83

【010.5】

【発明の効果】本発明を実施することにより、巻ぐせが

84

付きにくく、同時に強い力学物性を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。